

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-047271

(43)Date of publication of application : 12.02.2002

(51)Int.Cl.

C07D209/88
C08F 12/32
C08F 20/34
C08F 26/06
C08L 25/18
C08L 33/14
C08L 39/04
G03G 5/07
H05B 33/14
H05B 33/22

(21)Application number : 2000-228927

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 28.07.2000

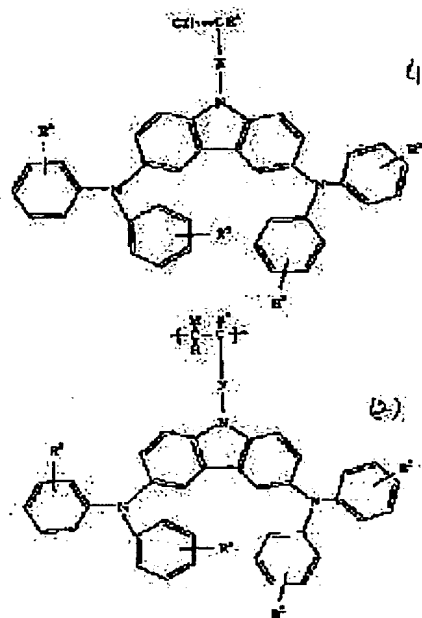
(72)Inventor : SAKAKIBARA MITSUHIKO
YASUDA HIROYUKI
NEGORO YASUNORI

(54) CARBAZOLE DERIVATIVE, CARBAZOLE-BASED POLYMER AND HOLE-TRANSPORTING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new carbazole derivative capable of providing a carbazole-based polymer having excellent hole-transporting ability and durability, and suitable as a hole-transporting material, and further to provide the carbazole-based polymer suitable as the hole-transporting material, and the hole-transporting material having the excellent hole-transporting ability and the durability.

SOLUTION: This carbazole derivative is represented by formula (1), and the carbazole-based polymer is represented by formula (2) (in the formulas (1) and (2), R₁ to R₅ are each hydrogen, an alkyl group, a phenyl group or the like; and X is a single bond, a phenylene group or the like). The hole-transporting material includes the carbazole-based polymer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-47271

(P2002-47271A)

(43) 公開日 平成14年2月12日 (2002.2.12)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 0 7 D 209/88

C 0 7 D 209/88

2 H 0 6 8

C 0 8 F 12/32

C 0 8 F 12/32

3 K 0 0 7

20/34

20/34

4 C 2 0 4

26/06

26/06

4 J 0 0 2

C 0 8 L 25/18

C 0 8 L 25/18

4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2000-228927 (P2000-228927)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(22) 出願日

平成12年7月28日 (2000.7.28)

(72) 発明者 榊原 満彦

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(72) 発明者 安田 博幸

東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイ

エスアール株式会社内

(74) 代理人 100078754

弁理士 大井 正彦

最終頁に続く

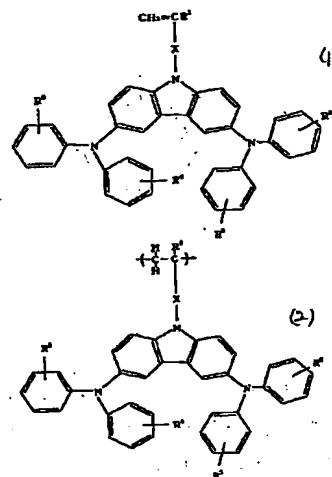
(54) 【発明の名称】 カルバゾール誘導体およびカルバゾール系重合体並びに正孔輸送材料

(57) 【要約】

(修正有)

【課題】 優れた正孔輸送性能および耐久性を有し、正孔輸送材料として好適なカルバゾール系重合体を得ることができる新規なカルバゾール誘導体、優れた正孔輸送性能および耐久性を有し、正孔輸送材料として好適なカルバゾール系重合体、優れた正孔輸送性能および耐久性を有する正孔輸送材料を提供すること。

【解決手段】 カルバゾール誘導体式 (1) およびカルバゾール系重合体式 (2) は、特定の式で表されるものであり、正孔輸送材料は、前記カルバゾール系重合体を含有してなるものである。



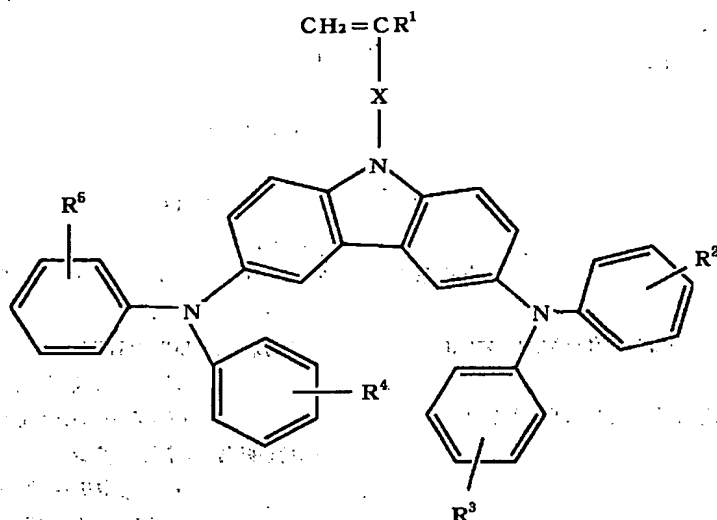
(式中、R¹~R⁵は水素原子、アルキル基、フェニル基等を示し、Xは単結合あるいはフェニレン基等を示す)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) で表されるカルバゾール一般式 (1)

ル誘導体。

【化 1】



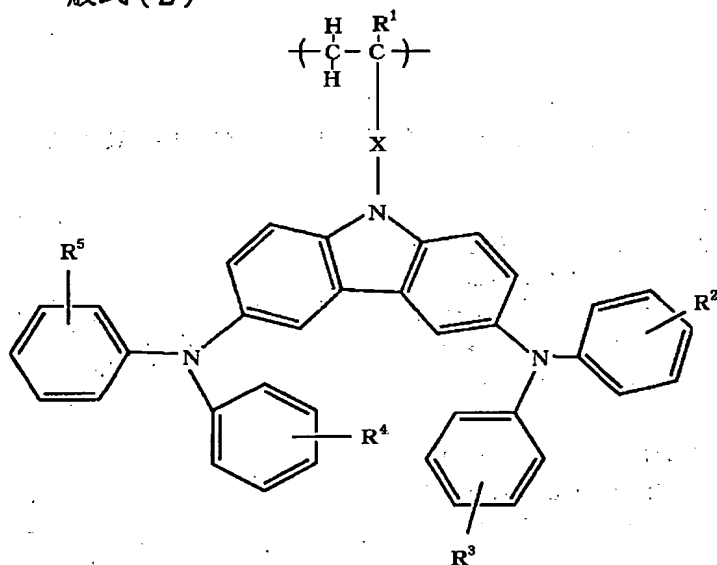
〔式中、 R^1 は水素原子、アルキル基またはフェニル基を示し、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基またはジアルキルアミノ基を示す。X は、単結合、あるいはフェニレン基、カルボニル基またはこれら的一方若しくは両方を含有する 2 価の有機基を示す。〕

一般式 (2)

くは両方を含有する 2 価の有機基を示す。〕

【請求項 2】 下記一般式 (2) で表される構造単位を有することを特徴とするカルバゾール系重合体。

【化 2】



〔式中、 R^1 は水素原子、アルキル基またはフェニル基を示し、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基またはジアルキルアミノ基を示す。X は、単結合、あるいはフェニレン基、カルボニル基またはこれら的一方若しくは両方を含有する 2 価の有機基を示す。〕

【請求項 3】 一般式 (2) で表される構造単位を 5 質量%以上含有することを特徴とする請求項 2 に記載のカルバゾール系重合体。

【請求項 4】 請求項 2 または請求項 3 に記載のカルバゾール系重合体を含有してなることを特徴とする正孔輸送材料。

【請求項 5】 請求項 2 または請求項 3 に記載のカルバゾール系重合体と、当該カルバゾール系重合体以外の重合体を含有してなる正孔輸送材料であって、全重合体における請求項 2 に記載の一般式 (2) で表される構造単位の割合が 5 質量%以上であることを特徴とする正孔輸送材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

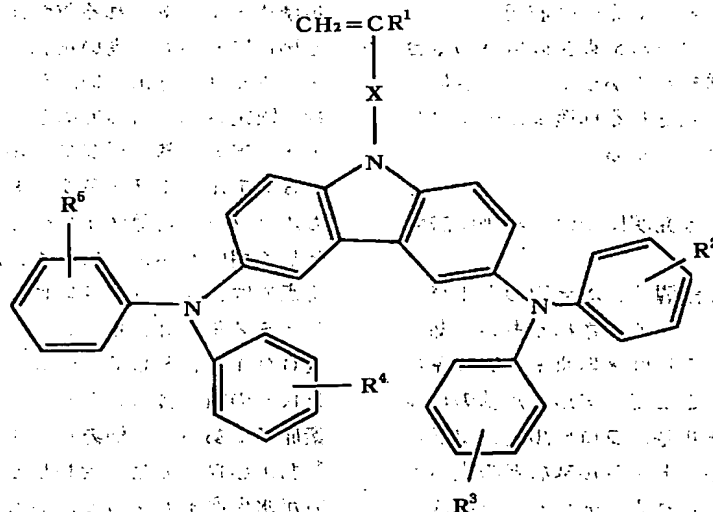
【発明の属する技術分野】本発明は、カルバゾール誘導体およびカルバゾール系重合体並びに正孔輸送材料に関し、更に詳しくは、例えばエレクトロルミネッセンス素子などを得るために好適に用いられるカルバゾール誘導体およびカルバゾール系重合体並びに正孔輸送材料に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、エレクトロルミネッセンス素子を構成する正孔輸送材料や電子輸送材料として、有機材料が使用され始めており、このような有機材料を使用した有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、「有機EL素子」ともいう。）の研究が活発に行われている。かかる有機EL素子を構成する有機材料においては、優れた耐久性を有するものであること、高い発光効率を得られるものであることが要求される。

【0003】従来、正孔輸送性能を有する有機材料としては、ジアミン誘導体、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ(3-メチルフェニル)-4,4'-ジアミノビフェニル（以下、「常ニTPD」ともいう。）などの芳香族アミン系化合物などの低分子有機材料、ポリビニルカルバゾールなどの高分子有機材料が知られている。然るに、上記の低分子有機材料は、物理的または熱的な耐久性に乏しいものであるため、当該低分子有機材料に

一般式(1)



【0007】〔式中、R¹ は水素原子、アルキル基またはフェニル基を示し、R²、R³、R⁴ およびR⁵ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基またはジアルキルアミノ基を示す。Xは、単結合、あるいはフェニレン基、カルボニル基またはこれらの一方若しくは両方を含有する2価の有機基を示す。〕

より正孔輸送層を構成する場合には、有機EL素子の駆動中または保存中に当該正孔輸送層が変質してしまう、という欠点がある。また、ポリビニルカルバゾールなどの高分子有機材料は、ガラス転移点（T_g）が非常に高いものであるので、優れた耐久性、すなわち長い使用寿命を有する正孔輸送層が得られるが、発光開始電圧が非常に高く、また、正孔輸送性能が十分なものではないために発光効率が低く、実用上問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、本発明の第1の目的は、優れた正孔輸送性能および耐久性を有し、正孔輸送材料として好適なカルバゾール系重合体を得ることができ、新規なカルバゾール誘導体を提供することにある。本発明の第2の目的は、優れた正孔輸送性能および耐久性を有し、正孔輸送材料として好適なカルバゾール系重合体を提供することにある。本発明の第3の目的は、優れた正孔輸送性能および耐久性を有する正孔輸送材料を提供することにある。

【0005】課題を解決するための手段

【課題を解決するための手段】本発明のカルバゾール誘導体は、下記一般式(1)で表されるものである。

【0006】

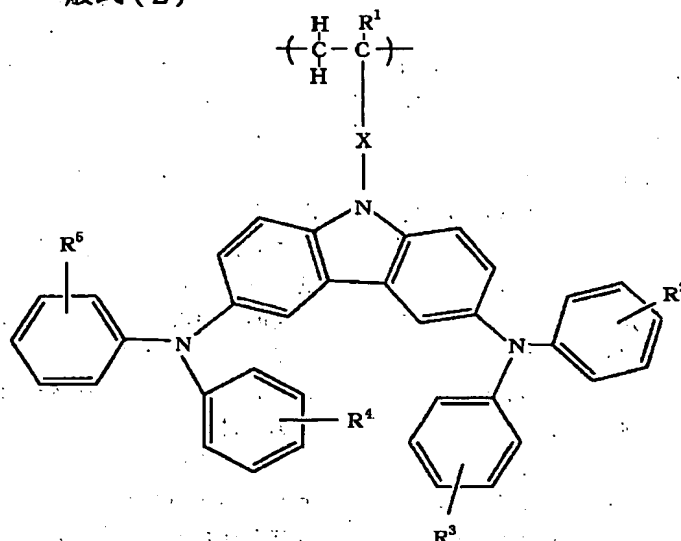
【化3】

【0008】本発明のカルバゾール系重合体は、下記一般式(2)で表される構造単位を有することを特徴とする。

【0009】

【化4】

一般式(2)



【0010】〔式中、 R^1 は水素原子、アルキル基またはフェニル基を示し、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基またはジアルキルアミノ基を示す。Xは、単結合、あるいはフェニレン基、カルボニル基またはこれらの一方若しくは両方を含有する2価の有機基を示す。〕

【0011】本発明のカルバゾール系重合体は、上記一般式(2)で表される構造単位を5質量%以上含有することが好ましい。

【0012】本発明の正孔輸送材料は、前記カルバゾール系重合体を含有してなること、あるいは前記カルバゾール系重合体と、当該カルバゾール系重合体以外の重合体とを含有してなる正孔輸送材料であって、全重合体における上記一般式(2)で表される構造単位の割合が5質量%以上であることを特徴とする。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0014】＜カルバゾール誘導体＞本発明のカルバゾール誘導体は、上記一般式(1)で表されるものである。一般式(1)において、 R^1 は水素原子、アルキル基またはフェニル基を示す。ここで、アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基などの炭素数1～18のアルキル基が挙げられる。そして、一般式(1)において R^1 としては、メチル基、エチル基などの炭素数1～3のアルキル基、水素原子が好ましい。

【0015】また、一般式(1)における R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基またはジアルキルアミノ基を示し、全部が同一のものであっても、その一部または全部が異なったものであってもよい。

【0016】ここで、アルキル基としては、特に限定さ

れるものではないが、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基などの炭素数が1～8のアルキル基が好ましい。特に、このカルバゾール誘導体から得られる重合体を正孔輸送材料として用いる場合において、高い正孔輸送性能が得られる点では、メチル基が好ましく、有機溶剤に対して高い溶解性を有する重合体を得られる点では、炭素数が多い(例えば炭素数が8)アルキル基が好ましい。アルコキシ基としては、特に限定されるものではないが、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などの炭素数が1～8のアルコキシ基が好ましく、特に、このカルバゾール誘導体から得られる重合体を正孔輸送材料として用いる場合において、高い正孔輸送性能が得られる点では、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基などの炭素数が1～8のアルキル基を有するものが好ましく、特に、このカルバゾール誘導体から得られる重合体を正孔輸送材料として用いる場合において、高い正孔輸送性能が得られる点では、ジ-n-プロピルアミノ基、ジ-i-プロピルアミノ基が好ましい。

【0017】そして、一般式(1)において、 R^2 および R^3 の組み合わせとしては、両者のいずれか一方が水素原子であって、他方がアルキル基であるもの、また R^4 および R^5 の組み合わせとしては、両者のいずれか一方が水素原子であって、他方がアルキル基であるものが好ましい。また、 R^2 ～ R^5 の各々が、水素原子以外のものである場合には、それぞれの位置はメタ位またはパラ位であることが好ましい。

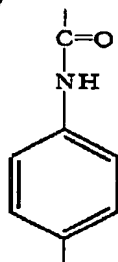
【0018】一般式(1)においてXは、単結合、あるいはフェニレン基、カルボニル基またはこれらの一方若しくは両方を含有する2価の有機基を示す。カルボニル基を含有する2価の有機基としては、例えば-CO-O-で表される基(オキシカルボニル基)、-CONH-で

表される基（イミノカルボニル基）または $-\text{CONHC}$
 $\text{O}-$ で表される基（ウレイレン基）が挙げられる。フェ
 ニレン基を含有する2価の有機基としては、例えば $-\text{C}$
 $6\text{H}_4\text{CH}_2\text{O}-$ で表される基が挙げられる。また、カル
 ボニル基およびフェニレン基の両方を含有する2価の
 有機基としては、例えば下記式（イ）で表される基、ま
 たは下記式（ロ）で表される基が挙げられる。ここで、
 フェニレン基およびこれを含有する2価の有機基は、 o -
 o -体、 m -体、 p -体のいずれであってもよいが、 p -
 体であることが好ましい。そして、一般式（1）におい
 てXとしては、式（イ）で表される基、式（ロ）で表さ
 れる基、フェニレン基が好ましい。

【0019】

【化5】

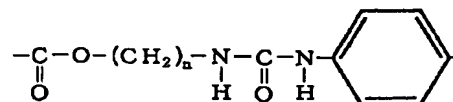
式（イ）



【0020】

【化6】

式（ロ）



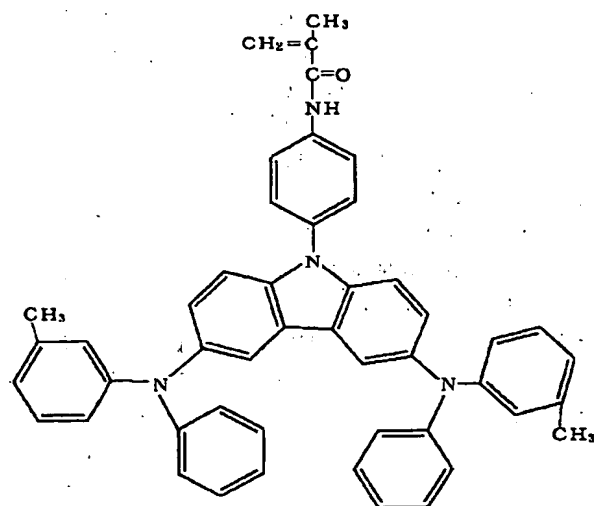
【0021】【式中、繰返し数nは、1～10であ
 る。】

【0022】一般式（1）で表されるカルバゾール誘導
 体の好ましい具体例としては、例えば下記式（a）で表
 されるもの、下記式（b）で表されるもの、下記式
 （c）で表されるものおよび下記式（d）で表されるも
 のなどが挙げられる。

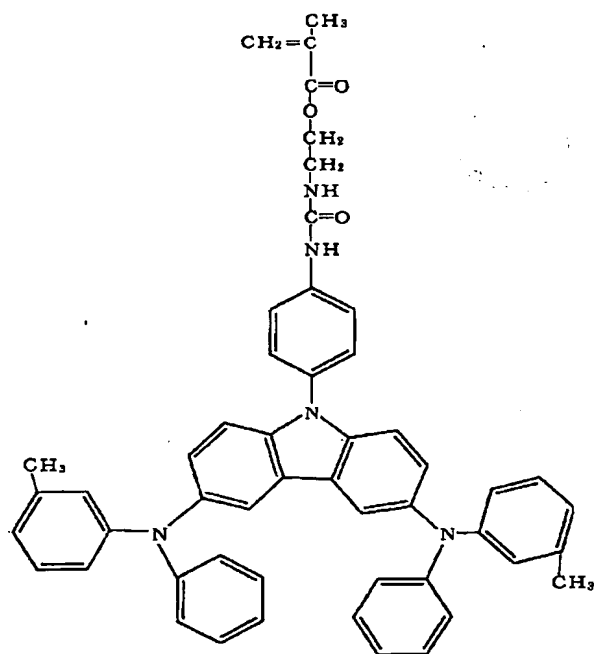
【0023】

【化7】

式(a)



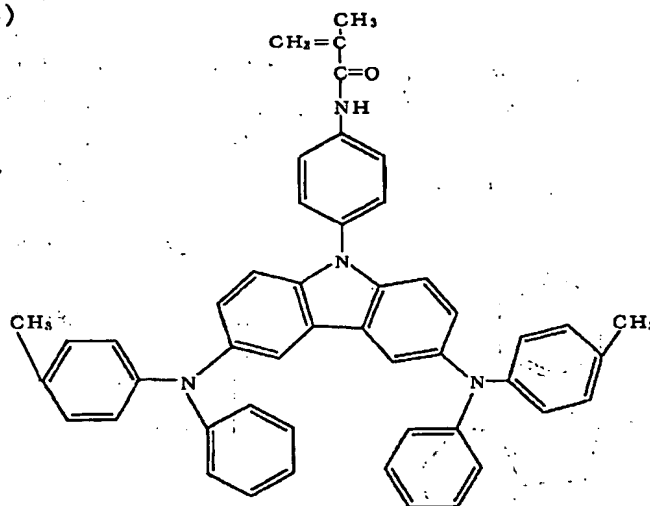
式(b)



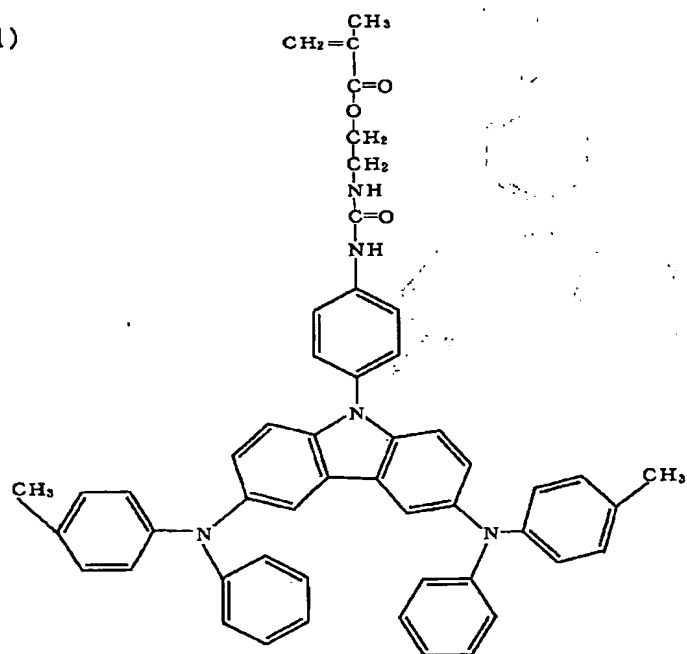
【0024】

【化8】

式(c)



式(d)

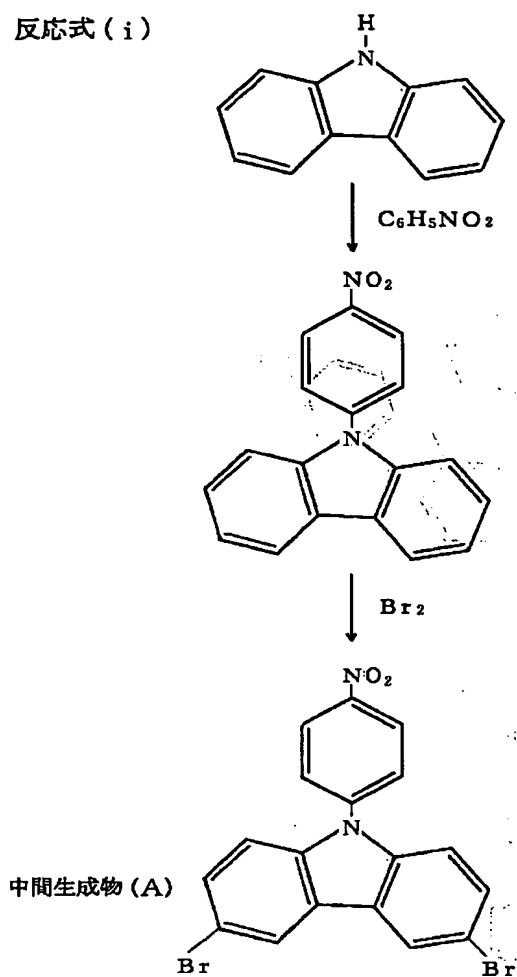


【0025】このような一般式(1)で表されるカルバゾール誘導体は、例えばカルバゾールを出発物質として、当該カルバゾールの窒素に結合する水素原子並びに3および6の位置番号の各炭素原子に結合する水素原子に対して種々の置換反応を行うことにより得られる。具体的な一例として、上記式(a)で表されるカルバゾール誘導体の製造方法を説明すると、先ず、カルバゾールに、例えばニトロベンゼンを反応させることにより、当該カルバゾールの窒素に結合する水素原子をニトロフェニル基に置換し、さらに、例えば臭素を反応させることにより、3および6の位置番号の各炭素原子に結合する水素原子を臭素原子に置換し、これにより、中間生成物(A)(3,6-ジブロム[N-(p-ニトロフェニル)カルバゾール])を得る。この合成工程を、反応式(i)に示す。

【0026】

【化9】

反応式 (i)

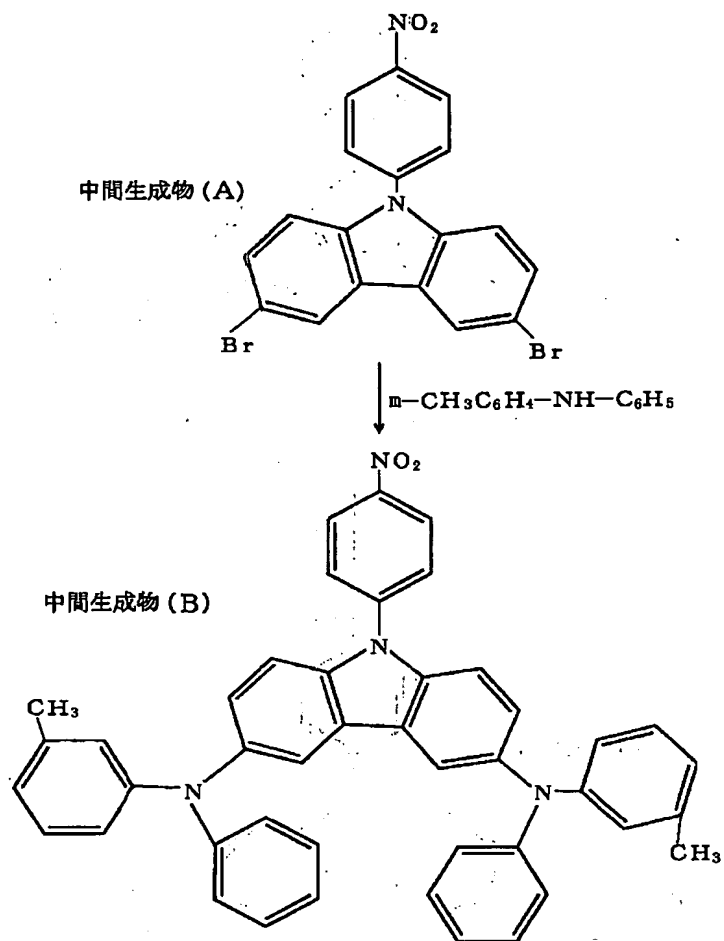


【0027】このようにして得られる中間生成物 (A) に、例えばm-トリルフェニルアミンを反応させることにより、臭素原子をトリルフェニルアミノ基に置換することにより中間生成物 (B) (3, 6-ビス (m-トリルフェニルアミノ) [N-(p-ニトロフェニル) カルバゾール]) を得、更に、例えば中間生成物 (B) に対して水素添加反応を行うことにより、ニトロ基をアミノ基に変換し、中間生成物 (C) (3, 6-ビス (m-トリルフェニルアミノ) [N-(p-アミノフェニル) カルバゾール]) を得る。この合成工程を、反応式 (ii) および反応式 (iii) に示す。

【0028】

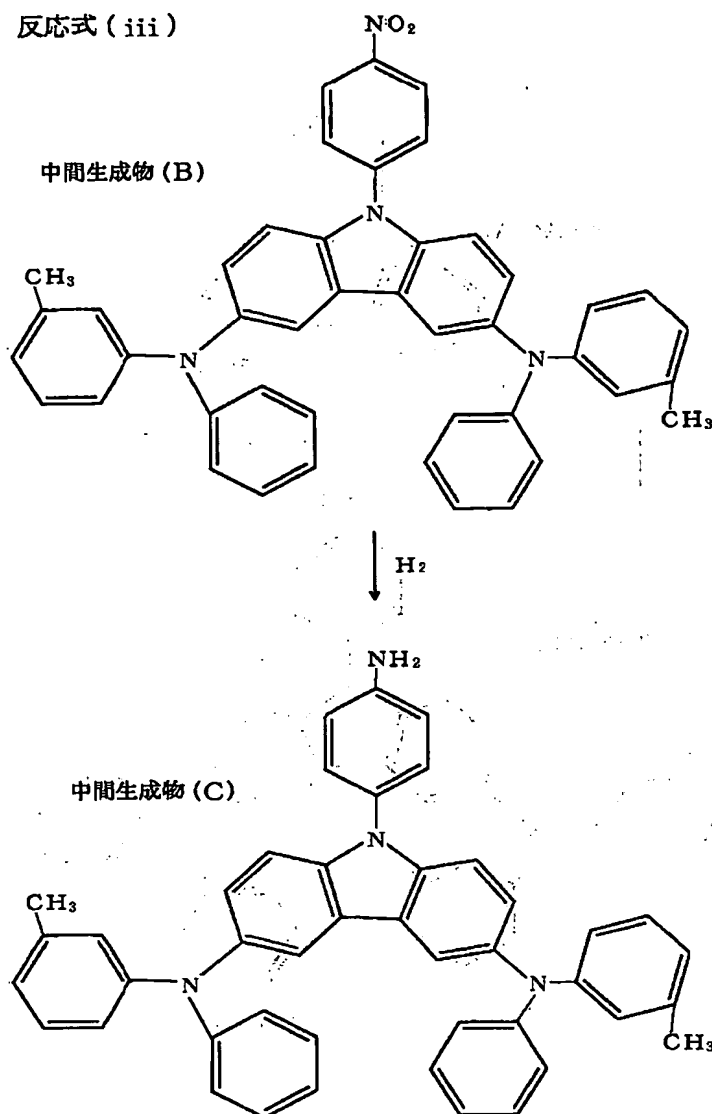
【化10】

反応式 (ii)



【0029】

反応式 (iii)



【0030】そして、得られる中間生成物 (C) に、例えばメタクリロイルクロライドを反応させることにより、式 (a) で表されるカルバゾール誘導体を製造することができる。

【0031】また、式 (b) で表されるカルバゾール誘導体を製造する方法を説明すると、上記式 (a) で表されるカルバゾール誘導体の製造方法と同様にして、カルバゾールを出発物質として上記中間生成物 (C) を合成し、当該中間生成物 (C) に、例えば2-イソシアナートエチルメタクリレートを反応させることにより、式 (b) で表されるカルバゾール誘導体を製造することができる。

【0032】＜カルバゾール系重合体＞本発明のカルバゾール系重合体（カルバゾール誘導体ポリマー）は、一般式 (2) で表される構造単位（以下、「特定構造単位」という。）を有するものであって、一般式 (1) で表されるカルバゾール誘導体を重合または共重合することにより得られるものである。

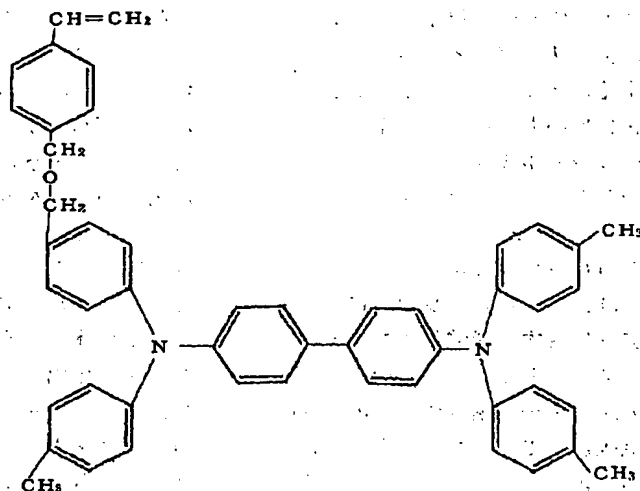
【0033】本発明のカルバゾール系重合体は、特定構造単位のみよりなるもの、すなわち一般式 (1) で表されるカルバゾール誘導体の単量体（以下、「特定単量体」という。）の単独重合体であっても、特定構造単位と他の構造単位とを有するもの、すなわち特定単量体と、これと共重合可能な単量体（以下、「共重合性単量体」という。）との共重合体であってもよい。

【0034】本発明のカルバゾール系重合体において、特定単量体と、共重合性単量体との共重合体である場合には、特定構造単位の含有割合が5質量%以上、特に10質量%以上であることが好ましい。特定構造単位の含有割合が5質量%未満である場合には、このカルバゾール系重合体を正孔輸送材料として用いるときには、正孔輸送性能および耐久性が低いものとなりやすい。

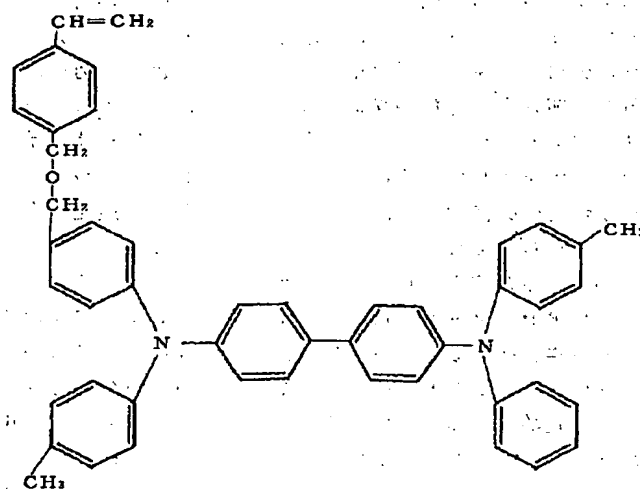
【0035】そして、共重合性単量体としては、例えばN-ビニルカルバゾール、N-(4-ビニルフェニル)カルバゾール、N-ビフェニルビニルカルバゾールなどの特定単量体以外のカルバゾール誘導体、下記式 (e)

で表される化合物、下記式（f）で表される化合物、下記式（g）で表される化合物などのビニル芳香族アミン類、p-ビニルトリフェニルアミン、p-メタクリロイルトリフェニルアミンなどの正孔輸送能を有する単量体を挙げることができ、特にN-ビニルカルバゾールが好

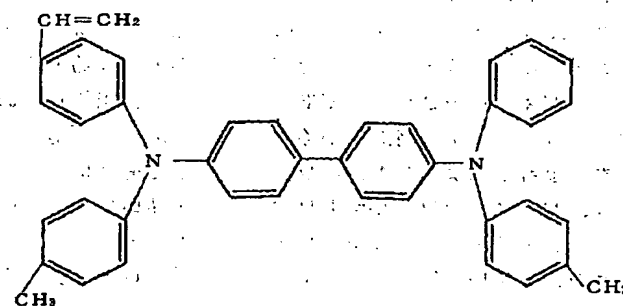
式(e)



式(f)



式(g)



【0037】このようなカルバゾール系重合体の重量平均分子量は、例えばゲルパーミエーションクロマトグラフ法によるポリスチレン換算で1000～100000、特に5000～300000であることが好ましい。この重量平均分子量が1000未満である場合には、得られる正孔輸送材料が耐熱性、薄膜状態における

ましい。これらの共重合性単量体は、1種単独または2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0036】

【化12】

安定性および機械的強度が不十分なものとなることがある。一方、この重量平均分子量が100000を超える場合には、得られる正孔輸送材料がその溶液粘度が著しく高いものとなりやすく、当該正孔輸送材料を用いて有機EL素子を製造する場合において、ハンドリング性が低下し、また、溶液の糸引き性が生じるため、好まし

くない。また、重量平均分子量と数平均分子量との比 M_w/M_n は、特に限定されるものではないが、分子量のそろった重合体、すなわち比 M_w/M_n が比較的小さいものが好ましい。

【0038】カルバゾール系重合体は、特定単量体または特定単量体と共重合性単量体との混単量体を、適宜の重合法、例えばラジカル重合法、アニオン重合法またはカチオン重合法で重合することにより製造することができる。また、分子量分布の狭いカルバゾール系重合体を得るためには、リビングラジカル重合法、リビングアニオン重合法またはリビングカチオン重合法が用いられる。

【0039】通常のラジカル重合法によってカルバゾール系重合体を得る場合には、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)などのアゾ化合物、過酸化ベンゾイル

(BPO)などの過氧化物、テトラエチルチウラムジスルフィドなどのジチオカルバメート誘導体などの公知のラジカル開始剤を重合触媒として用いたラジカル重合法を利用することができる。また、リビングラジカル重合法によってカルバゾール系重合体を得る場合には、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジン-N-オキサイド(TEMPO)などのN-オキシラジカルと、上記のラジカル重合開始剤とを組み合わせた触媒系によるリビングラジカル重合法、アトムトランスファー重合などによるリビングラジカル重合法を利用することができる。このようなラジカル重合触媒の使用割合は、単量体1モルに対して1~0.00001モルである。このようなラジカル重合法において、重合溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサンなどの炭化水素系溶媒、 γ -ブチロラクトン、乳酸エチルなどのエステル系溶媒、シクロヘキシルベンゾフェノン、シクロヘキサノン、2-エチルペンタノン、エチルイソアミルケトンなどのケトン系溶媒、テトラヒドロフランなどの環状エーテルやジエチレングリコールジメチルエーテルなどの脂肪族エーテル類などのエーテル系溶媒を用いることができる。また、反応温度は、例えば0~200℃であり、その反応時間は、例えば0.5~72時間である。

【0040】通常のアニオン重合法によってカルバゾール系重合体を得る場合には、例えば、ナフチルナトリウムなどのアルフィン触媒、メチルリチウム、エチルリチウム、ブチルリチウムなどのアルキルリチウム、フェニルリチウムなどのアリールリチウム、ジエチル亜鉛などのアルキル亜鉛、リチウムアルキルマグネシウム、リチウムアルキルバリウムなどのアート錯体などのアルカリ金属、アルカリ土類金属などの金属による有機金属化合物をアニオン重合触媒として用いたアニオン重合法を利用することができる。特に、アニオン重合触媒としては、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、フ

ェニルリチウムなどの有機リチウム化合物を用いることが好ましい。また、リビングアニオン重合法によってカルバゾール系重合体を得る場合には、ブチルリチウム、エチルリチウム、エチルナトリウムなどの触媒によるリビングアニオン重合法を利用することができる。このようなアニオン重合触媒の使用割合は、単量体1モルに対して1.0~0.0001モルである。このようなアニオン重合法において、重合溶媒としては、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの炭化水素、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル化合物などを用いることができる。また、反応温度は、例えば-50~100℃であり、その反応時間は、例えば0.25~48時間である。

【0041】通常のカチオン重合法によってカルバゾール系重合体を得る場合には、トリフルオロボレート、四塩化錫などのルイス酸、硫酸、塩酸などの無機酸、カチオン交換樹脂などの公知のカチオン重合触媒を用いたカチオン重合法を利用することができる。また、リビングカチオン重合法によってカルバゾール系重合体を得る場合には、HI、HI-ZnI₂などの触媒によるリビングカチオン重合法を利用することができる。このようなカチオン重合触媒の使用割合は、単量体1モルに対して0.01~0.00001モルである。このようなカチオン重合法において、重合溶媒としては、メチレンクロライド、クロロベンゼンなどに代表されるハロゲン化炭化水素類、ジブチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどの環状エーテル類、アセトニトリル、ニトロベンゼンなどの高極性溶媒などを用いることができる。また、反応温度は、例えば-150~50℃であり、その反応時間は、例えば0.5分~24時間である。

【0042】＜正孔輸送材料＞本発明の正孔輸送材料は、前記一般式(2)で表される特定構造単位を有するカルバゾール系重合体(以下、「特定のカルバゾール重合体」という。)を含有してなるものである。この正孔輸送材料は、全重合体が特定のカルバゾール系重合体のみよりなるものであっても、特定のカルバゾール系重合体と、当該特定のカルバゾール系重合体以外の重合体(以下、「他の重合体」という。)とよりなるものであってもよい。ここで、特定のカルバゾール系重合体は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0043】本発明の正孔輸送材料において、特定のカルバゾール系重合体と、他の重合体とよりなる場合には、全重合体における特定構造単位の含有割合が5質量%以上、特に10質量%以上であることが好ましい。特定構造単位の含有割合が5質量%未満である場合には、この正孔輸送材料を用いて構成される有機EL素子は、発光開始電圧が高いものとなり、また、発光効率が低く、耐久性も低いものとなる。

【0044】そして、他の重合体としては、例えばポリビニルカルバゾール、ポリ(4-ビニルフェニル)カルバゾール、ポリビニルトリフェニルアミン、ビニルカルバゾールと2-(4-ビニルフェニル)-5-ナフチル-1, 3, 5-オキサジアゾールとの共重合体などの公知の正孔輸送能を有する重合体などを挙げることができる。好ましくはポリ(4-ビニルフェニル)カルバゾール、ポリビニルトリフェニルアミン、ビニルカルバゾールと2-(4-ビニルフェニル)-5-ナフチル-1, 3, 5-オキサジアゾールとの共重合体を挙げることができる。これらの他の重合体は、正孔輸送材料において、1種または2種以上が含有されていてもよい。

【0045】また、本発明の正孔輸送材料には、種々の染料、レーザー色素などが添加されていてもよい。そして、その添加量は、正孔輸送材料の全質量における0.1~10質量%となる割合とされる。正孔輸送材料に、染料、レーザー色素などが添加された場合には、当該正孔輸送材料を用いて構成される有機EL素子は、発光が促進されると共に、長い使用寿命を有するものとなる。

【0046】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下において、「部」は、「質量部」を意味する。

【0047】〔カルバゾール誘導体の合成〕

〈誘導体合成例1〉還流装置付きのフラスコに、出発物質としてカルバゾール20gと、金属化剤として水酸化カリウム15gと、ニトロベンゼン80ミリリットルとをこの順で加えて室温で攪拌した後、この系を攪拌しながら1時間かけて80℃に昇温し、さらに80℃で1時間攪拌した後、その系を直ちに90℃に昇温して1.5時間攪拌することにより反応溶液を得た。得られた反応溶液を冷却した後には濾過し、得られた反応生成物を酢酸に溶解して再結晶させることにより、反応生成物15gを回収した。得られた反応生成物は、N-(p-ニトロフェニル)カルバゾール(以下、「化合物(1)」という。)であることが確認された。

【0048】滴下ロート付き3口フラスコに、化合物(1)5gと、酢酸80ミリリットルとを仕込み、化合物(1)を酢酸に溶解した後、この系に臭素8.2gを室温で滴下して5時間反応させることにより反応溶液を得た。得られた反応溶液を氷水400ミリリットル中に注ぎ、反応生成物を析出して回収し、それをテトラヒドロフラン(THF)に溶解して再結晶することにより、反応生成物7gを得た。得られた反応生成物は、3, 6-ジブrom[N-(p-ニトロフェニル)カルバゾール](以下、「化合物(2)」という。)であることが確認された。

【0049】不活性ガスの雰囲気中で還流装置付き3口フラスコ内において、化合物(2)5gと、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(Pd₂(dba)₃)3.100mgと、ナトリウム-t-ブトキシド3gとを、m-キシレン300ミリリットルに溶解させ、これにm-トリルフェニルアミン6.2gと、トリス(t-ブチル)フォスフィン91mgとを添加して室温で攪拌した後、その系を120℃で2時間加熱することによって反応を行った。反応溶液を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)により分析して反応が終了したことを確認し、当該反応溶液を食塩水で洗浄し、その後、エーテルによって抽出、次いで脱水・乾燥処理した後、溶媒を除去し、反応物(固体)を得た。その反応物をアセトンに溶解させ、メタノールを用いて沈殿精製することにより、反応生成物6gを回収した。得られた反応生成物は、3, 6-ビス(m-トリルフェニルアミノ)[N-(p-ニトロフェニル)カルバゾール](以下、「化合物(3)」という。)であることが確認された。

【0050】加圧反応装置に、化合物(3)5gと、触媒として10質量%となる量のパラジウムカーボン(パラジウム5%担持)とを仕込み、ジメチルホルムアミド(DMF)溶媒の存在下で水素添加反応させた。その後、触媒を濾過により分離し、カラムを用いて精製することにより、反応生成物を得た。得られた反応生成物は、3, 6-ビス(m-トリルフェニルアミノ)[N-(p-アミノフェニル)カルバゾール](以下、「化合物4」という。)であることが確認でき、その純度は97%、収率は85%であった。

【0051】化合物(4)3.1gと、メタクリロイルクロライド0.53gとを、当該化合物(4)の2倍のモル量のトリエチルアミン(脱HCl剤)の存在下で反応させた後、生成したトリエチルアミン塩酸塩および残存したトリエチルアミンを除去することにより、反応生成物を得た。得られた反応生成物について赤外線吸収スペクトルおよび核磁気共鳴スペクトルのスペクトル解析を行ったところ、この反応生成物が前記式(a)で表されるカルバゾール誘導体(以下、「誘導体(1)」という。)であることが確認された。また、誘導体(1)の収率は85%であった。図1に赤外線吸収スペクトル図を、図2に核磁気共鳴スペクトル図を示す。

【0052】〈誘導体合成例2〉合成例1と同様にして化合物(4)を合成し、この化合物(4)5gを、滴下ロート付きフラスコ内においてトルエンに溶かし、この溶液に2-イソシアナートエチルメタクリレート1.3gを-70℃で滴下接触させた後、この系の温度を徐々に30℃に上げて反応を完結させた。なお、この反応は定量的であった。得られた反応溶液をカラムを用いて分離することにより、反応生成物を得た。得られた反応生成物について赤外線吸収スペクトルおよび核磁気共鳴スペクトルのスペクトル解析を行ったところ、この反応生成物が前記式(b)で表されるカルバゾール誘導体(以下、「誘導体(2)」という。)であることが確認され

た。また、誘導体(2)の純度は9.8%であった。図3に赤外線吸収スペクトル図を、図4に核磁気共鳴スペクトル図を示す。

【0053】〔カルバゾール系重合体の合成〕

〈重合体合成例1〉容積50ミリリットルの耐圧ビン内部を窒素ガスで置換した後、この耐圧ビン内に、窒素気流下で誘導体(1)20ミリモルと、N、N-ジメチルホルムアミド10ミリリットルとを仕込み、誘導体

(1)をN、N-ジメチルホルムアミドに溶解させた。この溶液を攪拌しながら、当該溶液にラジカル重合触媒としてアゾビスイソブチロニトリル2ミリモルを添加し、この系を室温から70℃に上昇させて反応温度70℃、反応時間18時間の条件でラジカル重合を行うことにより、重合体溶液を得た。得られた重合体溶液を、その50倍の量のメタノール中に投入することによって重合体を凝固させることにより、重合体を回収した。この重合体を常法により再沈精製し、その後50℃で1日間減圧乾燥した。以下、得られた重合体を重合体(A-1)という。得られた重合体(A-1)について、赤外線吸収スペクトルのスペクトル解析を行ったところ、この重合体(A-1)が、前記式(a)で表される特定構造単位よりなるカルバゾール系重合体であることが確認された。図5に赤外線吸収スペクトル図を示す。

【0054】また、重合体(A-1)の重量平均分子量Mwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法(溶媒：テトラヒドロフラン)によるポリスチレン換算で、10300であり、重量平均分子量と数平均分子量との比Mw/Mnは1.65であった。

【0055】〈重合体合成例2〉誘導体(1)20ミリモルの代わりに誘導体(2)20ミリモルを用いたこと以外は、重合体合成例1と同様にして重合体を得た。以下、得られた重合体を重合体(A-2)という。得られた重合体(A-2)について、赤外線吸収スペクトルおよび核磁気共鳴スペクトルのスペクトル解析を行ったところ、この重合体(A-2)が、前記式(b)で表される特定構造単位よりなるカルバゾール系重合体であることが確認された。図6に赤外線吸収スペクトル図を、図7に核磁気共鳴スペクトル図を示す。

【0056】また、重合体(A-2)の重量平均分子量Mwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法(溶媒：テトラヒドロフラン)によるポリスチレン換算で、28000であり、重量平均分子量と数平均分子量との比Mw/Mnは1.65であった。

【0057】〈重合体合成例3〉誘導体(1)20ミリモルの代わりに誘導体(2)20ミリモルを用い、またN-ビニルカルバゾール20ミリモルを共に用いたこと以外は、重合体合成例1と同様にして重合体を得た。以下、得られた重合体を重合体(A-3)という。また、このカルバゾール系重合体(A-3)について、赤外線吸収スペクトルのスペクトル解析を行ったところ、前記

式(b)で表される特定構造単位と、N-ビニルカルバゾールに由来する構造単位とよりなるカルバゾール系重合体であることが確認された。図8に赤外線吸収スペクトル図を示す。

【0058】また、重合体(A-3)の重量平均分子量Mwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法(溶媒：テトラヒドロフラン)によるポリスチレン換算で、20000であり、重量平均分子量と数平均分子量との比Mw/Mnは1.65であった。そして、重合体(A-3)は、特定構造単位を50質量%含有するものであった。

【0059】〈重合体合成例4〉誘導体(1)20ミリモルの代わりに誘導体(2)20ミリモルを用い、また前記式(c)で表される化合物10ミリモルを共に用いたこと以外は、重合体合成例1と同様にして重合体を得た。以下、得られた重合体を重合体(A-4)という。また、このカルバゾール系重合体(A-4)について、赤外線吸収スペクトルのスペクトル解析を行ったところ、前記式(b)で表される特定構造単位と、前記式(c)で表される共重合性単量体に由来する構造単位とよりなるカルバゾール系重合体であることが確認された。図9に赤外線吸収スペクトル図を示す。

【0060】また、重合体(A-4)の重量平均分子量Mwは、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法(溶媒：テトラヒドロフラン)によるポリスチレン換算で、28000であり、重量平均分子量と数平均分子量との比Mw/Mnは1.65であった。そして、重合体(A-4)は、特定構造単位を70質量%含有するものであった。

【0061】〔試験用素子の製造〕

〈製造例1〉正孔輸送材料として、重合体(A-1)を用い、これを有機溶剤であるテトラクロロエタンに溶解させることにより、正孔輸送層形成用塗布液を調製した。この正孔輸送層形成用塗布液を、スピンコーターによって、表面にITO膜よりなるアノードが形成された5cm角のガラス基板よりなる透明基板上に塗布した後、有機溶剤の除去処理を行うことにより、本発明の正孔輸送材料よりなる厚みが25nmの正孔輸送層を形成した。次いで、この正孔輸送層上に、蒸着法によって厚みが50nmのトリスキノリノラートアルミニウムよりなる発光層を形成し、さらにその上に200nmで5mm角のアルミニウム膜よりなるカソードを形成することにより、試験用素子を2個作製した。以下、作製された試験用素子を試験用素子(1)という。

【0062】〈製造例2〉正孔輸送材料として、重合体合成例2で得られた重合体(A-2)を用いたこと以外は、製造例1と同様にして試験用素子を2個作製した。以下、作製された試験用素子を試験用素子(2)という。

【0063】〈製造例3〉正孔輸送材料として、重合体

合成例3で得られた重合体(A-3)を用いたこと以外は、製造例1と同様にして試験用素子を2個作製した。以下、作製された試験用素子を試験用素子(3)という。

【0064】〈製造例4〉正孔輸送材料として、重合体合成例4で得られた重合体(A-4)を用いたこと以外は、製造例1と同様にして試験用素子を2個作製した。以下、作製された試験用素子を試験用素子(4)という。

【0065】〈製造例5〉正孔輸送材料として、重合体合成例2で得られた重合体(A-2)と、N-ビニルカルバゾールおよび2-(4-ビニルフェニル)-5-ナフチル-1,3,4-オキサジアゾールの共重合体(モル比が9:1で、重量平均分子量(Mw)が19000のもの)とを1対1の割合で混合したものを用いたこと以外は、製造例1と同様にして試験用素子を2個作製した。以下、作製された試験用素子を試験用素子(5)という。この正孔輸送材料は、全重合体において特定構造

単位を50質量%含有するものであった。

【0066】〈比較製造例1〉正孔輸送材料として、N-ポリビニルカルバゾールを用いたこと以外は、製造例1と同様にして試験用素子を2個作製した。以下、作製された試験用素子を比較試験用素子(1)という。

【0067】〔試験用素子の評価〕

発光開始電圧および最高発光輝度：製造例1～製造例5および比較製造例1に係る試験用素子(1)～(5)および比較試験用素子(1)の各々に対し、ITO膜をアノードとし、マグネシウムと銀(MgAg)の合金膜をカソードとして直流電圧を印加することにより、発光層を発光させ、その最高発光輝度を輝度計「LS-100」(ミノルタ社製)により測定した。また、そのときの発光開始電圧を電圧計「R8240」(ADVANTEST社製)により測定した。以上、結果を下記表1に示す。

【0068】

【表1】

	製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5	比較製造例 1
発光開始電圧 (V)	5.2	4.9	5.9	4.8	5.3	10.3
最高発光輝度 (cd/m ²)	17000	20000	12000	15000	16000	6000

【0069】表1から明らかなように、製造例1～製造例5に係る試験用素子(1)～(5)によれば、比較製造例1に係る比較試験用素子(1)に比べ、正孔輸送性能が高いことが確認された。

【0070】

【発明の効果】本発明のカルバゾール誘導体は、新規なカルバゾール誘導体であって、このカルバゾール誘導体によれば、優れた正孔輸送性能および耐久性を有し、正孔輸送材料として好適なカルバゾール系重合体を得ることができる。本発明のカルバゾール系重合体は、優れた正孔輸送性能および耐久性を有するものであり、正孔輸送材料として好適である。本発明の正孔輸送材料は、上記のカルバゾール重合体を含有してなるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例における誘導体合成例1に係るカルバゾール誘導体の赤外線吸収スペクトル図である。

【図2】実施例における誘導体合成例1に係るカルバゾール誘導体の核磁気共鳴スペクトル図である。

【図3】実施例における誘導体合成例2に係るカルバゾール誘導体の赤外線吸収スペクトル図である。

【図4】実施例における誘導体合成例2に係るカルバゾール誘導体の核磁気共鳴スペクトル図である。

【図5】実施例における重合体合成例1に係るカルバゾール系重合体の赤外線吸収スペクトル図である。

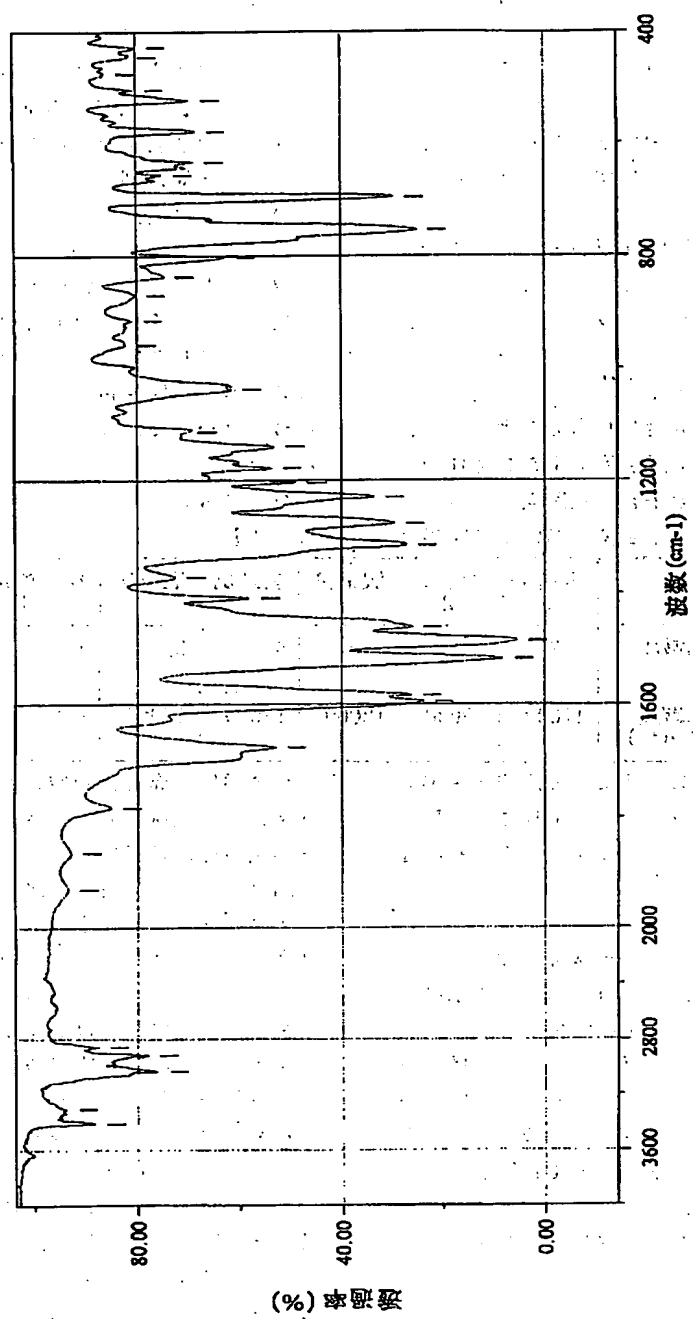
【図6】実施例における重合体合成例2に係るカルバゾール系重合体の赤外線吸収スペクトル図である。

【図7】実施例における重合体合成例2に係るカルバゾール系重合体の核磁気共鳴スペクトル図である。

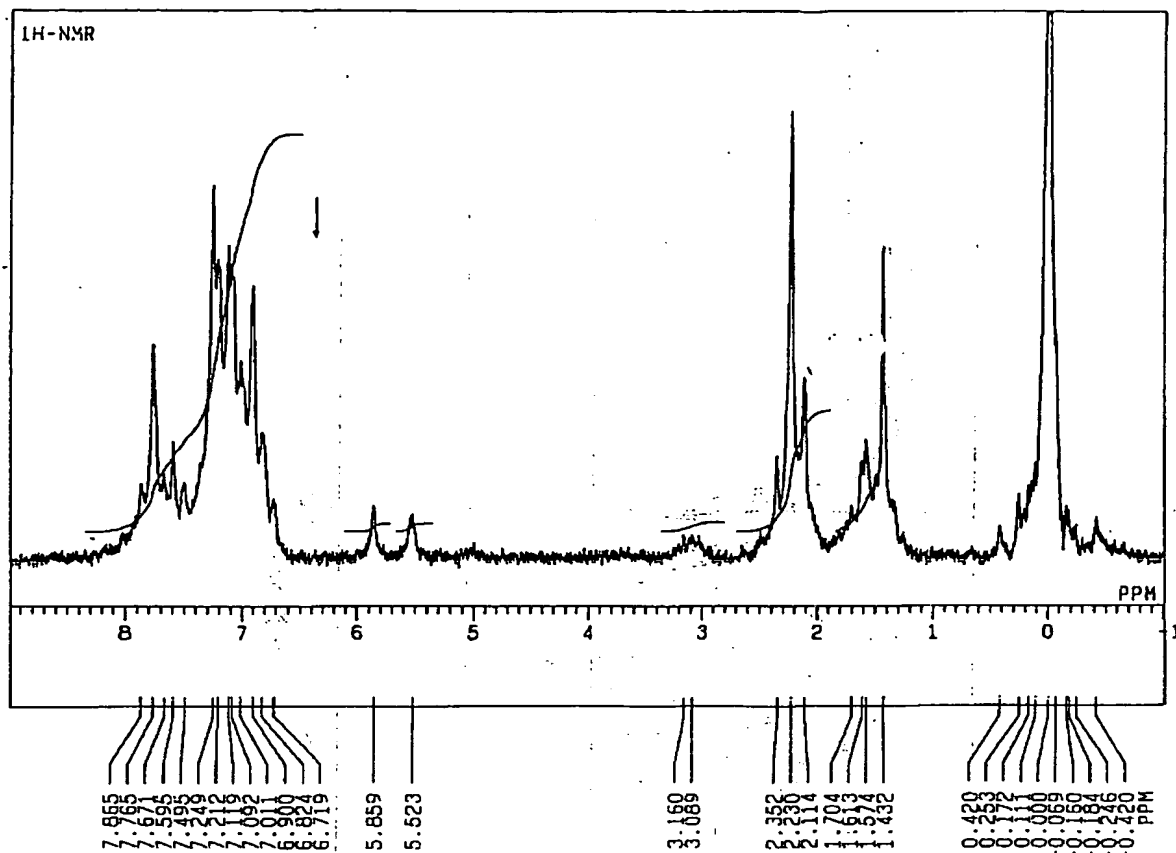
【図8】実施例における重合体合成例3に係るカルバゾール系重合体の赤外線吸収スペクトル図である。

【図9】実施例における重合体合成例4に係るカルバゾール系重合体の赤外線吸収スペクトル図である。

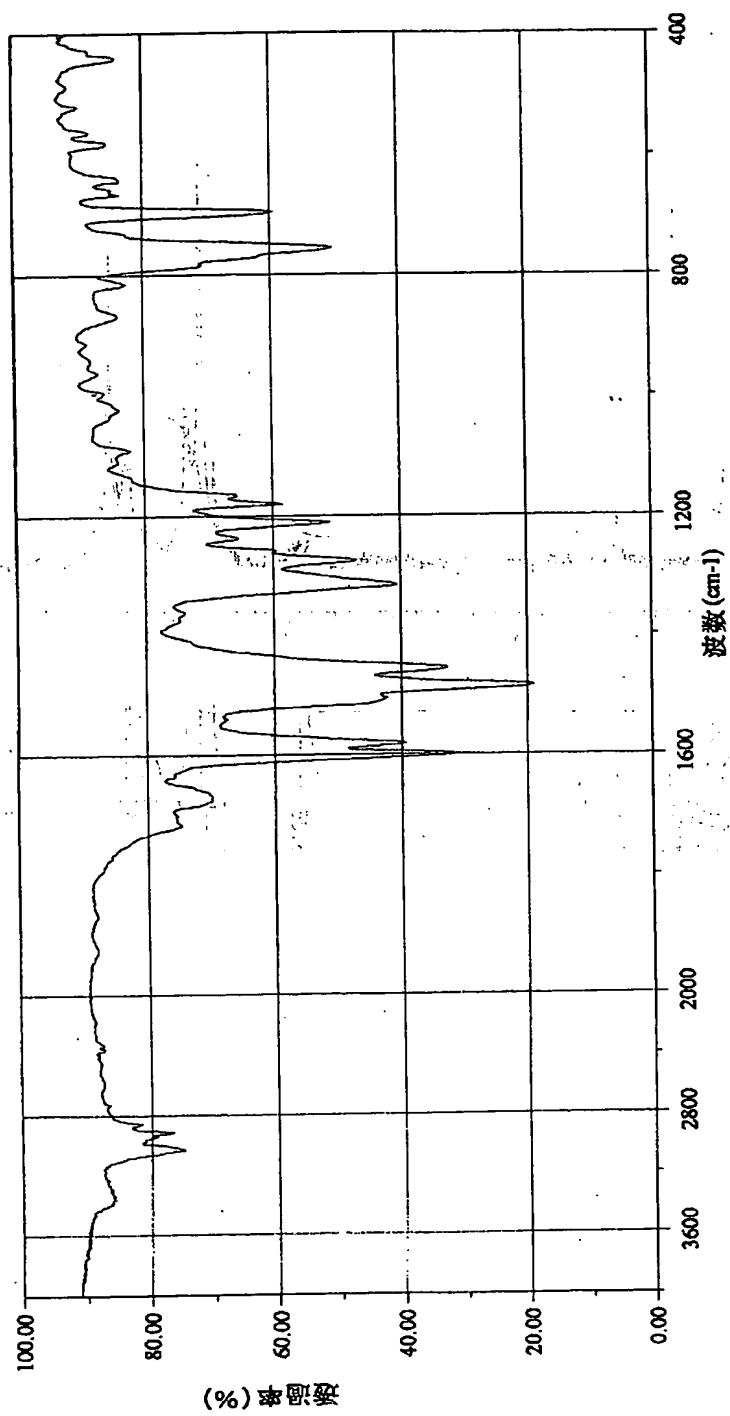
【図1】



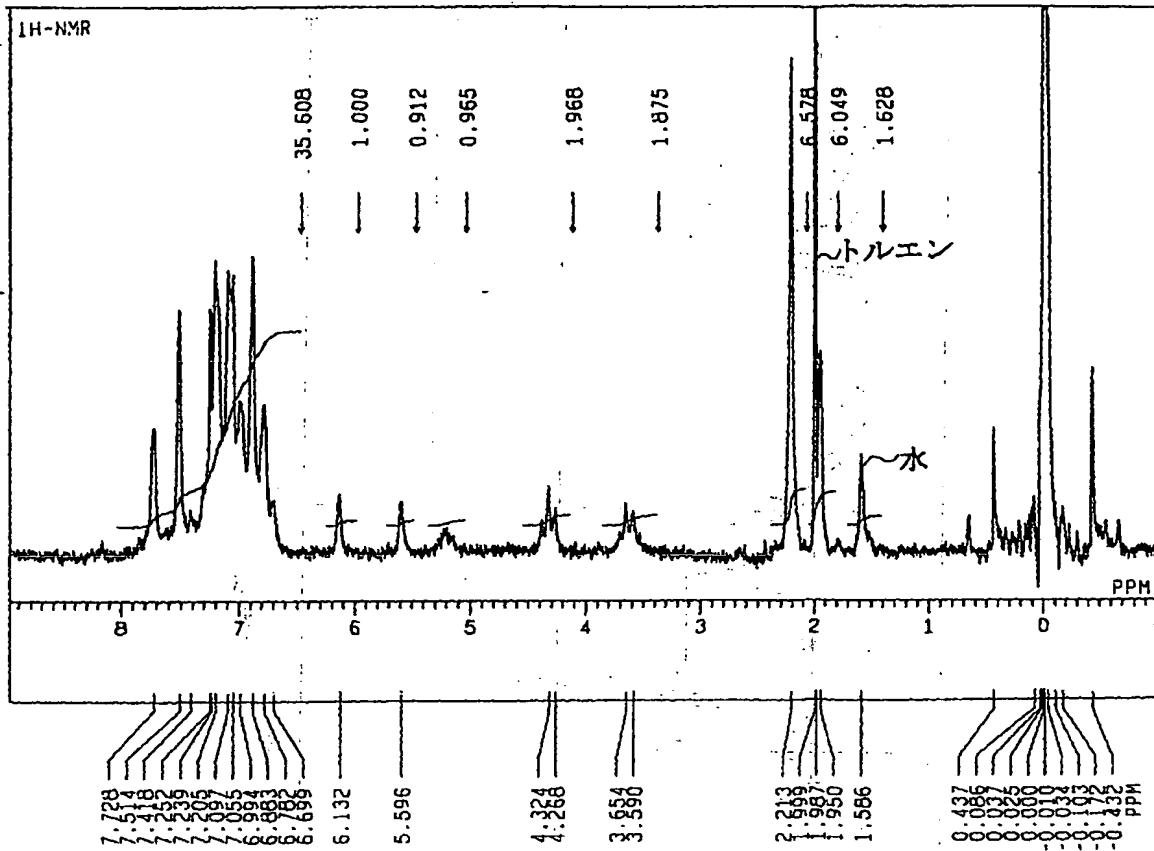
【図2】



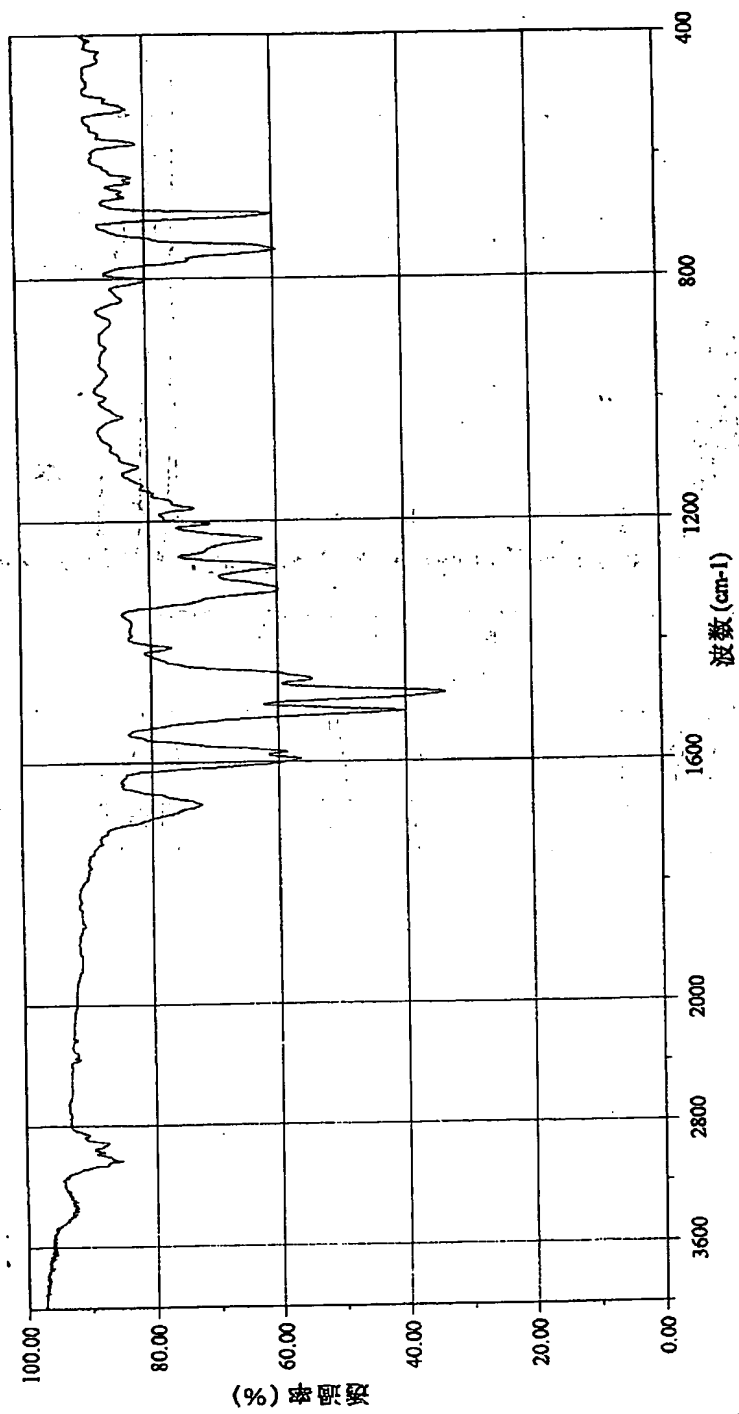
【図3】



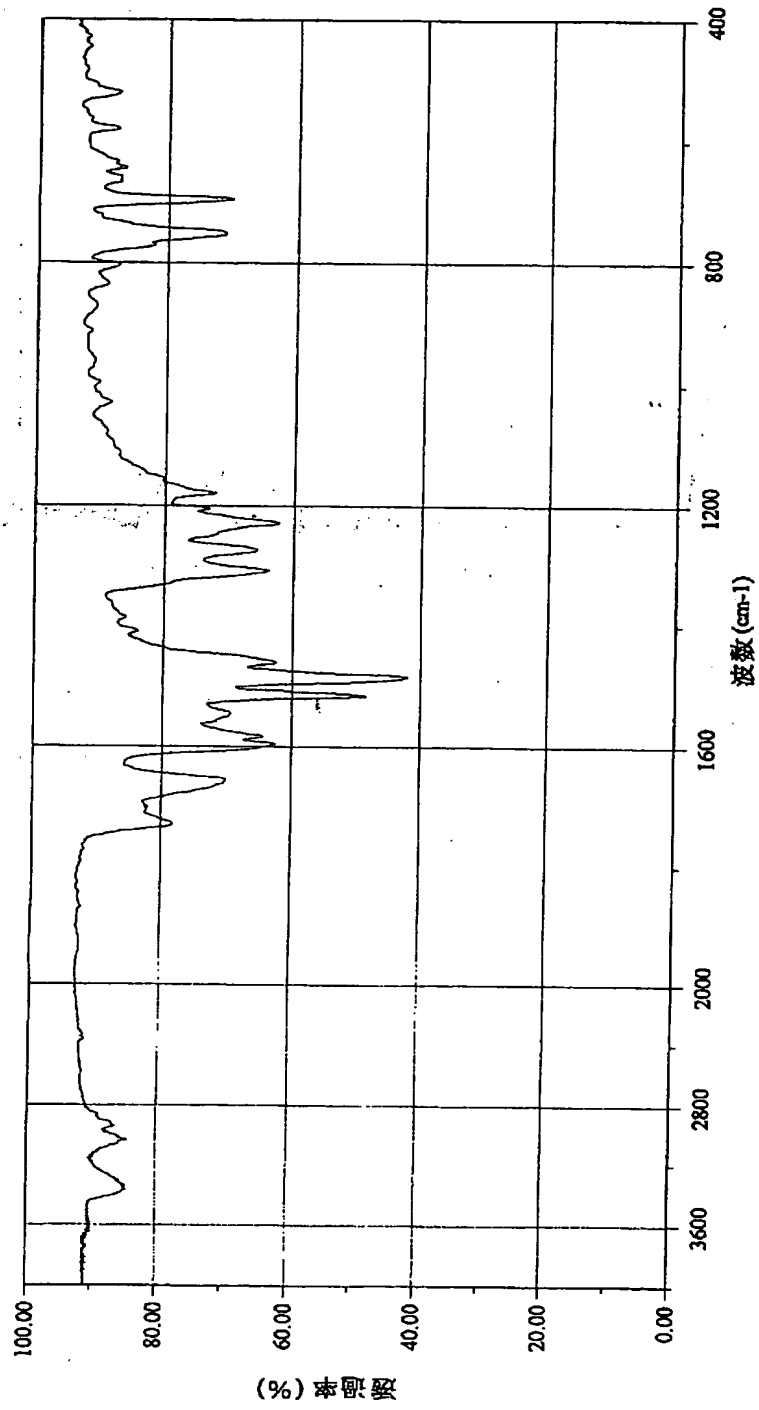
【図4】



【図5】



【図6】



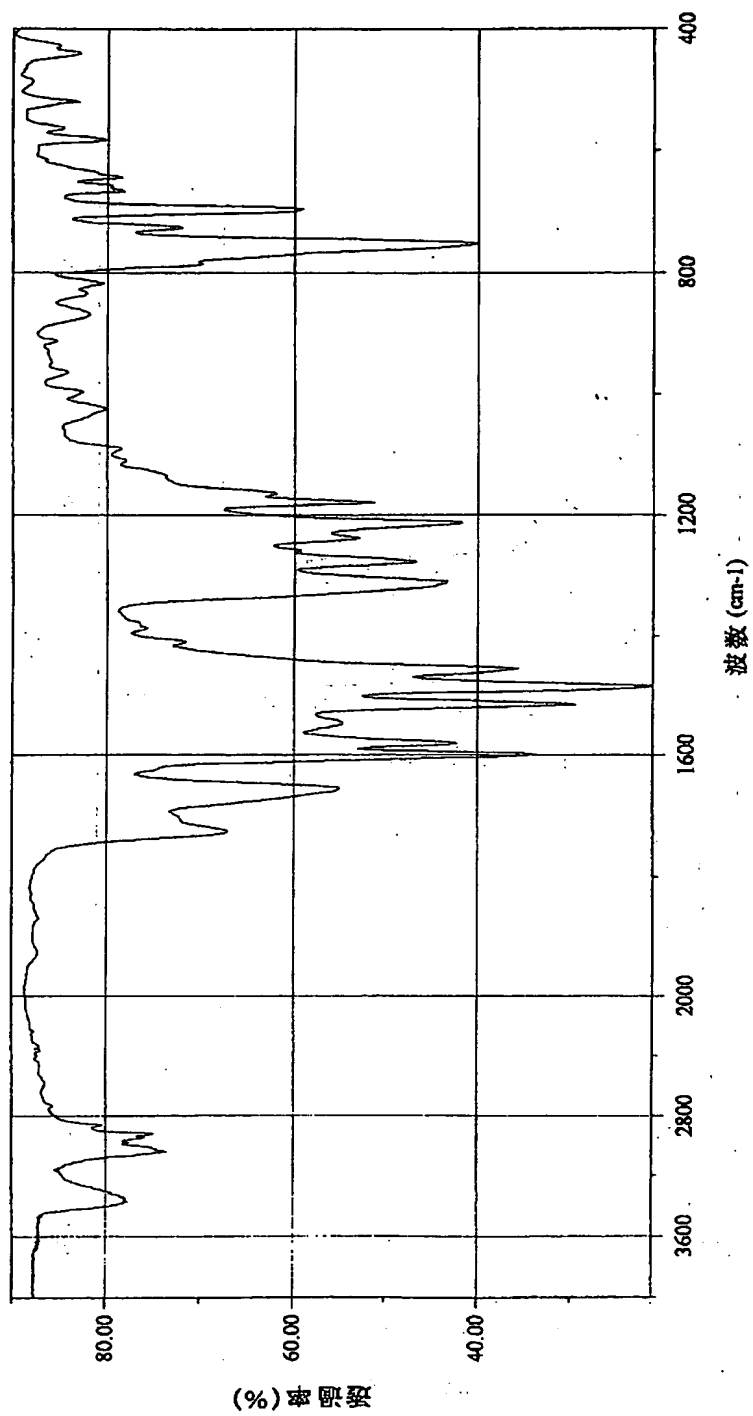
¹H-NMR

The spectrum displays several peaks corresponding to the protons in compound 10. Key peak assignments are as follows:

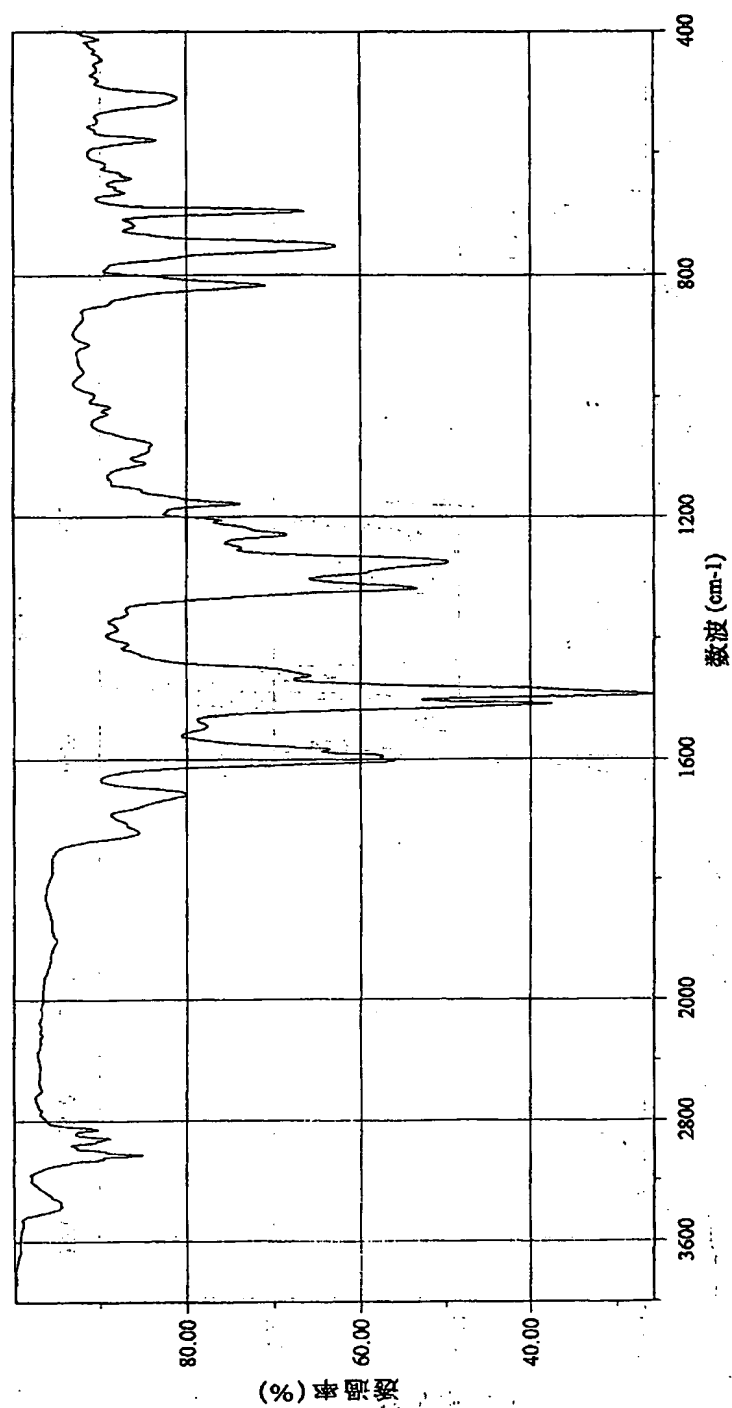
Chemical Shift (ppm)	Assignment
7.256	Aromatic proton (Ar-H)
6.991	Aromatic proton (Ar-H)
2.129	Methyl group (-CH ₃)
1.667	Methyl group (-CH ₃)

Integration curves are shown above the aromatic and aliphatic regions, indicating the relative areas under the peaks.

【図8】



【図9】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C 0 8 L 33/14
39/04

G 0 3 G 5/07

識別記号

1 0 2

F I

C 0 8 L 33/14
39/04

G 0 3 G 5/07

テ-マコ-ト (参考)

1 0 2

H O 5 B 33/14
33/22

H O 5 B 33/14
33/22

A
D

(72) 発明者 根来 靖典
東京都中央区築地 2 丁目 11 番 24 号 ジェイ
エスアール株式会社内

F ターム (参考) 2H068 AA20 AA21 BA64 BB45 BB47
GA13
3K007 AB03 CA01 CB01 FA01
4C204 BB03 BB09 CB25 DB31 EB03
FB04 FB09 FB10 FB20 GB32
4J002 BJ001 BJ002 GQ00
4J100 AB07P AB07Q AL08P AM21P
AQ26P AQ26Q BA02Q BA31P
BA31Q BA37P BC43P BC43Q
BC44Q BC65P CA01 CA04
JA43

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.